

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-092303

(43)Date of publication of application : 04.04.1997

(51)Int.Cl. H01M 8/02  
H01M 4/88  
H01M 8/10

(21)Application number : 07-250930

(71)Applicant : AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1995

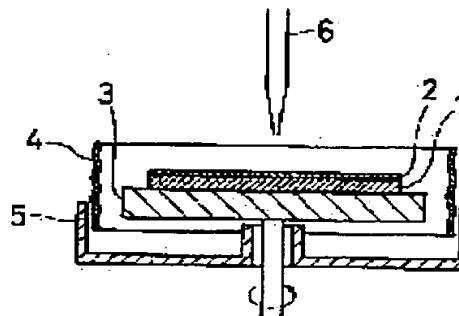
(72)Inventor : TAKEDA SHIN  
KUWAHA KOUICHI

## (54) MANUFACTURE OF SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL ELECTRODE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To uniformly apply an ion exchange resin solution to a conductive sheet preliminarily subjected to water repellent treatment by use of spin coating to exhibit high water repellency in an electrode, and manufacture a high durable electrode.

**SOLUTION:** A catalyst layer 2 formed of carbon black of conductive powder, platinum of catalyst metal particle, and a water repelling agent is formed on the surface of a carbon sheet subjected to water repellent treatment, and placed on a rotating plate 3. While the rotating plate 3 is rotated at a prescribed speed, an ion exchange resin solution is dropped from a dropping device 6 arranged above the center of the catalyst layer 2, and after the dropping is ended, the rotating plate 3 is rotated at high speed. These application and drying are repeated, whereby the ion exchange resin solution can be uniformly applied to the whole surface of the conductive sheet, and the control of application quantity is also facilitated. Thus, high water repellency in electrode can be exhibited, and the durability of electrode can be also improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-92303

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02		H 0 1 M 8/02	E
	4/88		4/88	P
	8/10		8/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-250930

(22) 出願日 平成7年(1995)9月28日

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 武田 伸

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

(72) 発明者 桑葉 孝一

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

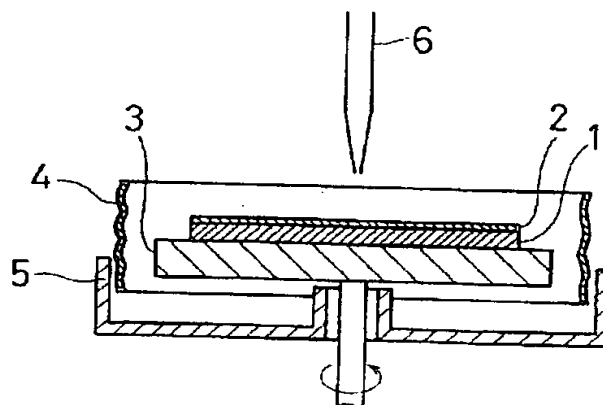
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性シートへのイオン交換樹脂溶液の均一塗布を可能とし、高い撥水性を発揮させて、電極の耐久性を向上させる。

【解決手段】 導電性成分、触媒金属粒子及び撥水剤を含み撥水处理が施された導電性シートを回転させつつ導電性シートの中心付近の表面に固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶液を滴下することにより、導電性シート中にイオン交換樹脂を浸透させるスピンコート処理工程を実施することを特徴とする。予め撥水处理された導電性シート中にスピンコート法を利用してイオン交換樹脂を溶液を浸透させるものであるから、十分に高い撥水性を発揮させることができる。また、スピンコート法を利用することにより、導電性シートの表面に均一に、かつ、薄くイオン交換樹脂の溶液を塗布し、導電性シート中にイオン交換樹脂溶液をしみ込ませることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性成分、触媒金属粒子及び撥水剤を含み撥水処理が施された多孔性の導電性シートを回転させつつ該導電性シートの中心付近の表面に固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶液を滴下することにより、該導電性シート中にイオン交換樹脂を浸透させるスピンコート処理工程を実施することを特徴とする固体高分子型燃料電池電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体高分子型燃料電池電極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境及び資源に対する施策の重要性が認識され、大気汚染防止、特に炭酸ガス排出による温暖化の防止、脱石油、省資源及びエネルギー供給の高効率化が強く求められており、これらの要求に応えるべく燃料電池の実用化に向けて研究が進められている。燃料電池は40～60%と発電効率がよく、さらに排熱回収により総合効率が80%にも達すること、燃料として天然ガス、水素、メタノール、LPG、石炭ガス化ガスなど資源と環境面から望ましい選択が可能であること、騒音や排気ガスなどによる公害要素がほとんどないこと等、の利点を備えるため、資源制約が少なく、環境負荷の小さい新エネルギーとして大きな期待を寄せられている。

【0003】燃料電池は電解質の種類により、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、及び固体高分子型等に分類される。このうち固体高分子型燃料電池は、出力密度が3kW/m<sup>2</sup>と他の型より高いので小型軽量化でき、また電解質が高分子イオン交換膜（イオン交換樹脂膜）で低温（60～100℃）運転のため早く起動できるので、可搬型、移動型電源に適用できる。

【0004】固体高分子型燃料電池は、一対の電極間に固体電解質としてのイオン交換樹脂膜を挟持し、二つの電極を負荷を介して接続した構成とされている。この固体高分子型燃料電池の原理は、水の電気分解の逆の反応を利用するもので、固体電解質としてのイオン交換樹脂膜を挟んだ電極の一方（陰極側）に水素（燃料）、他方（陽極側）に酸素（空気、酸化剤）を送り込み、二つの電極を負荷を通して接続することにより、水素（燃料）と酸素（空気、酸化剤）とを反応させて、水と電気エネルギーを得るというものである。この反応は電気化学反応と呼ばれ、陰極にて水素がイオン化し、そのイオンはイオン交換樹脂膜中を通して陽極に移動し、陽極にて酸素が水素イオンと反応するとともに、陰極にて放出されて外部回路を通して移動した電子を受け取って水を生成する。

【0005】このような固体高分子型燃料電池の電極は、一般に、カーボンシート等の多孔性の導電性基材シ

ートと、該基材シートの表面に形成され、カーボン粉末等の導電性粉末、触媒金属粒子としての白金、撥水剤としてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びイオン交換樹脂よりなる多孔性の触媒層とから構成されている。なお、触媒層中に含まれる白金は上記電気化学反応を促進するためのものである。また、触媒層中に含まれるイオン交換樹脂は、電極間に挟持される固体電解質としてのイオン交換樹脂膜と一体に接合されることにより、電極反応サイトの三次元化を図って分極特性を向上させるためのものである。また、触媒層中に含まれる撥水剤は、触媒層における通気性を向上させて導電性粉末と水素又は酸素等の気体との接触を促進し、電極が水浸しになってガス拡散が阻害されるのを防ぐことにより、電極としての耐久性を向上させるためのものである。

【0006】上記従来の固体高分子型燃料電池の電極は、例えば、白金を担持したカーボン粉末にイオン交換樹脂の溶媒溶液を混合し、さらに撥水剤としてのPTFEを水懸濁液状に加え、得られた混合物を混練してペーストを形成し、このペーストをカーボンシート等の多孔性の導電性基材シートの表面に均一に塗布し、その後乾燥することにより、基材シートの表面上に触媒層を形成して製造することができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、PTFE等の撥水剤は、350～380℃程度に加熱して溶かし、その後の冷却固化により、粒状構造を鎖状構造とすることにより、高い撥水性を発揮させることができる。しかし、触媒層を形成するためのペースト中に撥水剤としてのPTFEを混入する上記従来の固体高分子型燃料電池電極の製造方法では、高撥水性付与のための上記加熱処理を行うことができない。すなわち、触媒層中のイオン交換樹脂成分は330℃程度の温度で熱分解してしまうため、高撥水性付与のために350℃程度以上に加熱処理することができない。このため、上記従来方法により得られた電極では、高い撥水性を発揮させることができず、反応生成水等により電極が濡れ、ガスの拡散が阻害されるため、電極としての耐久性を向上させることができない。

【0008】そこで、撥水処理を予め施した導電性シートにイオン交換樹脂溶液を塗布する手段が考えられるが、イオン交換樹脂溶液を導電性シート表面にスプレー噴射したり、イオン交換樹脂溶液中に導電性シートを浸漬したりする方法では、イオン交換樹脂溶液を均一に塗布することが困難である。本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、導電性シートにイオン交換樹脂溶液を均一に塗布することを可能とし、高い撥水性を発揮させて耐久性を向上させることのできる固体高分子型燃料電池電極の製造方法を提供することを解決すべき技術課題とするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の固体高分子型燃料電池電極の製造方法は、導電性成分、触媒金属粒子及び撥水剤を含む撥水处理が施された導電性シートを回転させつつ該導電性シートの中心付近の表面に固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶液を滴下することにより、該導電性シート中にイオン交換樹脂を浸透させるスピコート処理工程を実施することを特徴とするものである。

【0010】本発明方法は、導電性成分、触媒金属粒子及び撥水剤を含む多孔性の導電性シートを予め撥水处理し、この撥水处理された導電性シート中にスピコート法を利用してイオン交換樹脂の溶液を浸透させるものであるから、十分に高い撥水性を発揮させることができる。また、スピコート法を利用することにより、導電性シートの表面に均一に、かつ、薄くイオン交換樹脂の溶液を塗布し、導電性シート中にイオン交換樹脂溶液をしみ込ませることができる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の固体高分子型燃料電池電極の製造方法に係る実施形態について説明する。  
(撥水处理工程) 撥水处理工程では、導電性成分、触媒金属粒子及び撥水剤を含む多孔性の導電性シートを撥水处理する。

【0012】この撥水处理は、使用する撥水剤の種類に応じた適当な温度に加熱することにより行う。例えば、撥水剤としてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いた場合は350～380℃程度に加熱する。上記導電性シートとしては、カーボンシートやカーボクロス発泡ニッケルペーパー等のシートに触媒金属粒子としての白金を担持させるとともに、PTFE等の撥水剤を含浸、乾燥させたものを用いることができる。また、この導電性シートとしては、一表面側における触媒金属粒子の濃度が、反対側の表面側におけるそれよりも高いものを用いることが好ましい。固体高分子型燃料電池として製造される際に、一対の電極間に挟まれる固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜と接触する表面側における触媒金属粒子の濃度を高くして、電気化学反応性を向上させるためである。例えば、導電性成分及び撥水剤を含む多孔性の導電性基材シートと、該基材シートの表面に形成され、導電性粉末、触媒金属粒子及び撥水剤を含む多孔性の触媒層とから構成された導電性シートを好ましい態様として挙げることができる。なお、上記したような濃度傾斜を有する単層構造の導電性シートも用いることは可能である。

【0013】上記導電性基材シートと触媒層とからなる導電性シートは、例えば以下のように製造し、撥水处理することができる。まず、カーボンシートをPTFEディスパージョン(PTFEを30～60wt%程度の割合で水中に分散したもの)中に20～30秒程度浸し、その後80℃×30分の条件で乾燥する。そして、35

0～380℃程度の温度で5～30分程度加熱して、撥水处理したカーボンシート(導電性基材シート)を得る。一方、カーボンブラックに白金を10～40wt%担持したものと、PTFEディスパージョン(PTFEを30～60wt%程度の割合で水中に分散したもの)とを混合し、80℃×48時間の条件で乾燥して、カーボンブラックとPTFEとの混合粉を得る。この混合粉にセルナSE604(中京油脂社製、商品名)等のエタノール系溶剤を混合し、混練してペーストを得る。得られたペーストを上記撥水处理したカーボンシートの表面にドクターブレード法等により均一に塗布し、真空で1時間の条件で乾燥することにより、導電性粉末、触媒金属粒子及び撥水剤よりなる多孔性の触媒層をカーボンシートの表面に形成する。そして、350～380℃程度の温度で5～30分程度加熱して、触媒層を撥水处理する。

【0014】なお、カーボンシートをPTFEディスパージョン中に浸し、その後乾燥したカーボンシートの表面に上記カーボンブラック、PTFE及びエタノール系溶剤よりなるペーストを均一に塗布し、乾燥した後、350～380℃程度の温度で加熱して、カーボンシート及び触媒層を同時に撥水处理することもできる。また、触媒金属粒子としての白金担持は、カーボンシート上に触媒層を形成した後に行うことも可能である。

【0015】上記カーボンシート及び触媒層の厚さは、特に限定されるものではないが、導電性基材シートとしてのカーボンシートの厚さは90～360μm程度、触媒層の厚さは5～20μm程度とすることができる。

(スピコート処理工程) スピコート処理工程では、上記のように撥水处理された導電性シートを回転させつつ該導電性シートの中心付近の表面に固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂の溶液を滴下することにより、該導電性シート中にイオン交換樹脂を浸透させる。

【0016】イオン交換樹脂の種類としては特に限定されないが、固体高分子型燃料電池として製造する際に、一対の電極間にはさむ固体電解質としてのイオン交換樹脂膜と同種類のイオン交換樹脂を用いることが好ましい。例えば、Aciplex(ss-910)(旭化成社製、商品名)、ナフィオン溶液等のイオン交換樹脂溶液を用いることができる。これらのイオン交換樹脂溶液はエタノールやイソプロピルアルコール等で適宜希釈して用いられる。

【0017】スピコート処理条件としては、特に限定されるものではないが、回転中の導電性シートの中心付近の表面に滴下されたイオン交換樹脂溶液が遠心力により瞬時に導電性シートの周縁部分まで広がり、余分のイオン交換樹脂溶液が周囲に飛散する程度の回転速度とすることが好ましい。この回転速度が遅過ぎると、導電性シートの表面全体にイオン交換樹脂溶液を均一に塗布することが困難となり、また導電性シート中に浸透させる

イオン交換樹脂量が過剰となり好ましくない。なお、イオン交換樹脂は電気抵抗成分であるため、イオン交換樹脂量が過剰となると電池性能が低下する要因となる。

【0018】具体的には、滴下されたイオン交換樹脂溶液の50～90wt%程度が周囲に飛散する回転速度とすることが好ましい。より具体的には、イオン交換樹脂溶液を滴下する際の回転速度を300～1000rpm程度とし、イオン交換樹脂溶液の滴下後の回転速度を500～3000rpm程度とすることが好ましい。このように、イオン交換樹脂溶液を滴下する際の回転速度と、滴下後の回転速度とを変えるのは、滴下の際に回転速度が速すぎると液が導電性シートにはじき飛ばされてうまく広がらないためである。なお、イオン交換樹脂溶液を滴下後の回転時間は2～10秒程度とすることができる。

【0019】また、導電性シートの表面全体により均一にイオン交換樹脂溶液を塗布させるとともに、導電性シート中へのイオン交換樹脂の浸透厚さをより薄くして電気抵抗を小さくする観点から、スピンコート処理を繰り返し行い、しかもイオン交換樹脂の濃度の低い溶液をまず塗布、乾燥し、その後イオン交換樹脂の濃度の高い溶液の塗布及び乾燥を繰り返すことが好ましい。最初にいきなりイオン交換樹脂の濃度の高い溶液を塗布すると、溶液が導電性シートの表面全体にうまく広がらないからである。具体的には、最初のスピンコート処理により、イオン交換樹脂の濃度が0.5～1wt%のエタノール溶液を塗布し、50～80℃程度で20～30分程度乾燥し、その後イオン交換樹脂の濃度が2～3wt%のエタノール溶液を塗布、及び50～80℃程度での20～30分程度の乾燥を4～5回繰り返すことが好ましい。

【0020】さらに、固体高分子型燃料電池として製造される際に、一対の電極間に挟まれる固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜と接触する表面側におけるイオン交換樹脂の濃度が高いことが好ましい。固体高分子型燃料電池として製造された際に、固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜と電極中のイオン交換樹脂との接合面積が大きいほど、電極反応サイトの三次元化による分極特性の向上を図れるからである。このような観点から、導電性シートとして、導電性成分及び撥水剤を含む多孔性の導電性基材シートと、該基材シートの表面に形成され、導電性粉末、触媒金属粒子及び撥水剤を含む多孔性の触媒層とから構成され、導電性基材シートの表面にカーボンブラック、PTFE及びエタノール系溶剤よりなるペーストを均一に塗布し、乾燥した後、350～380℃程度の温度で加熱して得られた2層構造の導電性シートを用いることが好ましい。このような製造方法によれば、基材シートよりも触媒層の方が緻密な構造なものを得ることができ、この触媒層の表面にイオン交換樹脂溶液を塗布するようにすれば、イオン交換樹脂溶

液が基材シート側に浸透することを抑制することができるからである。

【0021】このように、本実施形態では、撥水处理した導電性シートにスピンコート法によりイオン交換樹脂溶液を浸透させるので、電極における高撥水性を確保して、電極の耐久性を向上させることができる。また、スピンコート法を利用するので、導電性シートの表面全体に均一にイオン交換樹脂溶液を塗布することが可能であり、その塗布量の制御も容易となる。さらに、イオン交換樹脂溶液を適宜希釈して数回に分けてスピンコートするようにすれば、イオン交換樹脂成分を導電性シートの表面全体により均一に塗布でき、しかも導電性シート中へのイオン交換樹脂の浸透厚さをより薄くして、イオン交換樹脂成分による電気抵抗増加を抑えることができる。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明の固体高分子型燃料電池電極の製造方法について、実施例により具体的に説明する。膜厚180μm、12cm×12cmのカーボンシート（商品名：トレカ、東レ社製）を、PTFEディスパージョン（PTFEを30wt%の割合で水中に分散したもの）中に30秒程度浸し、その後80℃×30分の条件で乾燥した。そして、380℃の温度で30分加熱して、撥水处理したカーボンシート（導電性基材シート）1を得た。

【0023】一方、カーボンブラックに白金を20wt%担持したものを8.9gと、PTFEディスパージョン（PTFEを60wt%の割合で水中に分散したもの）5.1gとを混合し、80℃×48時間の条件で乾燥して、カーボンブラックとPTFEとの混合粉を得た。この混合粉にセルナSE604（中京油脂社製、商品名）のエタノール系溶剤を90g混合し、混練してペーストを得た。得られたペーストを上記撥水处理したカーボンシート1の表面にドクターブレード法により均一に塗布し、真空で1時間の条件で乾燥することにより、導電性粉末としてのカーボンブラック、触媒金属粒子としての白金及び撥水剤としてのPTFEよりなる多孔性の触媒層2をカーボンシート1の表面に形成した。そして、380℃程度の温度で30分加熱して、触媒層2を撥水处理した。なお、触媒層2の膜厚は10μmである。

【0024】また、イオン交換樹脂溶液として、Aciplex(ss-910)（旭化成社製、商品名、イオン交換樹脂成分5wt%、エタノール47.5wt%、水47.5wt%）をエタノールで8倍に希釈したものと、Aciplex(ss-910)を2倍に希釈したものとを準備した。上記触媒層2が形成されたカーボンシート1を、触媒層2が上面となるように回転板3の上に載置した。なお、この回転板3は図示しない回転速度制御機能付きの回転駆動装置に連結され、所定の回転速度で回転可能とされている。また、回転板3の周囲には

7

滴下されたイオン交換樹脂溶液が周囲に飛散することを防止するカーテン4が配設されており、カーテン4に当たったイオン交換樹脂溶液は、回転板3の下方に設置された回収容器5内に回収されるようになっている。

【0025】そして、回転板3を400rpmの回転速度で回転させながら、触媒層2の中心位置の上方に配置された滴下装置6からAciplex(ss-910)を8倍に希釈したものを5ml滴下した。滴下終了後、回転板3を1000rpmの回転速度で5秒間回転させた。その後、80℃で30分乾燥した。次に、回転板3を400rpmの回転速度で回転させながら、触媒層2の中心位置の上方に配置された滴下装置6からAciplex(ss-910)を2倍に希釈したものを5ml滴下した。滴下終了後、回転板3を1000rpmの回転速度で5秒間回転させた。その後、80℃で30分乾燥した。そして、このAciplex(ss-910)を2倍に希釈したものの塗布、及び乾燥を全部で5回繰り返した。

【0026】このようにして得られた固体高分子型燃料電池電極は、触媒層2中に含浸されたイオン交換樹脂成分(固形分)が $144\text{ cm}^2$ の電極全体で $64\sim 67\text{ mg}$ となった。これは、Aciplex(ss-910)の原液を $0.01\text{ ml/cm}^2$ の割合で塗布した場合に相当し、固体高分子燃料電池の触媒層2中に含まれるイオン交換樹脂成分として適当な量である。

【0027】また得られた固体高分子型燃料電池電極から常法により、固体高分子型燃料電池を作製し、水素、

8

空気ともに1atm(常圧)の条件で単セル試験を行って放電特性を調べたところ、従来の電極の場合が $0.3\text{ W/cm}^2$  ( $0.75\text{ A/cm}^2$  時)に対して、本実施例の電極の場合は $0.38\text{ W/cm}^2$  ( $0.75\text{ A/cm}^2$  時)となり、大幅に放電特性が向上することが確認された。

【0028】なお、カーテン4に当たって回収容器5内に回収されたイオン交換樹脂溶液は再利用が可能である。

【0029】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の固体高分子型燃料電池電極の製造方法は、予め撥水处理した導電性シートに、スピンコート法を利用してイオン交換樹脂を浸透させるものであるから、電極における高撥水性を発揮させることができ、耐久性の高い電極を製造することが可能である。また、スピンコート法を利用することにより、導電性シートの表面に均一に、かつ、薄くイオン交換樹脂の溶液を塗布することができ、しかも塗布量の制御が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例に係る固体高分子型燃料電池電極の製造方法を模式的に説明する断面図である。

【符号の説明】

図中、1は導電性基材シートとしてのカーボンシート、2は触媒層、3は回転板、4はカーテン、5は回収容器、6は滴下装置である。

【図1】

